

⑫ 公開特許公報(A)

平4-175366

⑤Int. Cl.⁵

識別記号

庁内整理番号

⑬公開 平成4年(1992)6月23日

C 08 L 67/02

LNZ

8933-4J※

審査請求 未請求 請求項の数 3 (全7頁)

⑭発明の名称 ポリブチレンテレフタレート樹脂組成物

⑯特 願 平2-274903

⑰出 願 平2(1990)10月12日

優先権主張 ⑱平2(1990)8月7日⑲日本(JP)⑳特願 平2-210081

㉑発 明 者 松 尾 直 幸 愛知県名古屋市港区大江町9番地の1 東レ株式会社名古屋事業場内

㉒発 明 者 熊 木 治 郎 愛知県名古屋市港区大江町9番地の1 東レ株式会社名古屋事業場内

㉓発 明 者 桑 田 浄 伸 愛知県名古屋市港区大江町9番地の1 東レ株式会社名古屋事業場内

㉔出 願 人 東 レ 株 式 会 社 東京都中央区日本橋室町2丁目2番1号
最終頁に続く

明 細 書

1. 発明の名称

ポリブチレンテレフタレート樹脂組成物

2. 特許請求の範囲

(1) ポリブチレンテレフタレート樹脂100重量部に対して、

(A) ビスフェノールAポリカーボネートもしくは、そのオリゴマ0.1~10重量部

(B) 分子内に少なくとも2つのエポキシ基を有するエポキシ化合物、または分子内に少なくとも2つのカルボジイミド基を有するポリカルボジイミドの少なくとも1種0.1~5重量部

を配合してなるポリブチレンテレフタレート樹脂組成物。

(2) ポリブチレンテレフタレート樹脂100重量部に対して、

(A) ビスフェノールAポリカーボネートもしくは、そのオリゴマ0.1~10重量部

(B) 分子内に少なくとも2つのエポキシ基を有するエポキシ化合物、または分子内に少なくとも

2つのカルボジイミド基を有するポリカルボジイミドの少なくとも1種0.1~5重量部

(C) 熱可塑性ポリエステルエラストマー0.3~10重量部

を配合してなるポリブチレンテレフタレート樹脂組成物。

(3) 請求項(1)もしくは(2)記載のポリブチレンテレフタレート樹脂組成物を成形してなり、かつ、少なくとも部分的に厚さ1mm以下の薄肉部を有する射出成形品。

3. 発明の詳細な説明

[産業上の利用分野]

本発明は剛性、韌性、耐熱性にすぐれたポリブチレンテレフタレート樹脂組成物に関する。さらに詳しくは、高い強度を有し、かつ、高温環境に長期間さらされた後でも韌性の低下が比較的小さいため、薄肉部の剛性と韌性が要求されるような用途に好適に使用し得るポリブチレンテレフタレート樹脂組成物に関する。

[従来の技術]

ポリブチレンテレフタレート樹脂は優れた機械的、物理的性質を有するエンジニアリングプラスチックとして、各種の工業分野において広く使用されている。特にガラス繊維補強を行わない、いわゆるナチュラルグレードにおいては、厚さ1mm以下の薄肉成形品でも、靱性と剛性のバランスに優れていることから、ヒンジ部を有する自動車用コネクタ部品用途を中心に使用が増大している。

近年、特に自動車部品用途においては、エンジンルーム内等の過酷な高温雰囲気中に耐える素材の要請が高まっているが、従来のポリブチレンテレフタレート樹脂の場合、成形品を高温下にさらしたとき短時間で破断伸びが低下し、必要な靱性が保持できなくなるという問題があった。この原因は本発明者らの検討によれば、化学的な劣化が起きているのにくわえ、ポリブチレンテレフタレート樹脂自体の結晶化が起こり、劣化が加速されるためであることを知った。かかる靱性の低下は、特に高度の靱性が要請される自動車用薄肉部品に

おいて顕著な問題となるため、改善が要求されている。

特開昭51-144452、特公昭48-6175、47-11669号公報にはエポキシ化合物をポリエステル樹脂に配合することにより、靱性を改善することが知られている。

また特開昭60-210659、61-235455号公報には、ポリブチレンテレフタレート樹脂に熱可塑性ポリエステルエラストマーおよびカルボジイミド化合物もしくはエポキシ化合物を配合することで、耐衝撃性や耐熱水性、あるいは溶融安定性を向上せしめることが記載されている。しかしながら上記の組成物では比較的低温の加水分解条件下における耐久性は向上するものの、ポリマの後結晶化を伴うような高温雰囲気下での耐久性改善効果はきわめて不十分であった。すなわち本発明が対象とするような薄肉部品においては、高温雰囲気下での靱性低下を抑制することはできなかった。

一方、特開昭49-107354、51-14

4452号公報にはポリブチレンテレフタレートにポリカーボネートを配合することにより、樹脂組成物の靱性を改良することが記載されている。

また、特開昭51-89558号公報には、芳香族ポリエステルに芳香族ポリカーボネート、および熱可塑性軟質樹脂を配合して耐衝撃性、溶融滞留時の熱安定性等を向上させることが示されている。しかし、該技術を本発明が対象とする薄肉成形品に適用した場合、靱性を高温下で長時間にわたって維持しようとする、ポリカーボネート樹脂の多量配合が必要となって流動性、固化速度等成形性の大幅な低下をきたすという問題があった。さらに、ポリカーボネートは比較的粘度が高いため、流動性が低下して成形性を損なう問題があり、薄肉成形が困難であった。

[本発明が解決しようとする課題]

前述のごとく従来技術では、高温雰囲気下での靱性低下が少なく、かつ、剛性、成形性の良いポリブチレンテレフタレート樹脂組成物を得ることは困難であった。

本発明は、ポリブチレンテレフタレート樹脂本来の剛性、成形性を低下させることなく靱性を向上させ、かつ、高温雰囲気下でも靱性の低下が少なく、耐久性に優れた薄肉成形品の製造に好適な樹脂組成物を提供することを課題とする。

[課題を解決するための手段]

すなわち本発明は、ポリブチレンテレフタレート樹脂100重量部に対して、

(A)ビスフェノールAポリカーボネートもしくは、そのオリゴマ、1～10重量部

(B)分子内に少なくとも2つのエポキシ基を有するエポキシ化合物、または分子内に少なくとも2つのカルボジイミド基を有するポリカルボジイミドの少なくとも1種、1～5重量部

を配合してなるポリブチレンテレフタレート樹脂組成物である。

さらに、該組成物に熱可塑性ポリエステルエラストマー(C)を加えることで、靱性、耐久性が相乗的に向上する。

本発明に用いるポリブチレンテレフタレート樹

脂とは、ポリエステル中の80m o 1%以上がブチレンテレフタレート単位からなるポリエステルを意味する。すなわち、ポリブチレンテレフタレートに20m o 1%以下の範囲で、好ましくは10m o 1%以下の範囲で、エチレングリコール、トリメチレングリコール、ヘキサメチレングリコール、ポリエチレングリコール、ポリテトラメチレングリコール、シクロヘキサジメタノール、p-キシリレングリコール、イソフタル酸、オルソフタル酸、ナフタレンジカルボン酸、セバシン酸、アジピン酸、ドデカン二酸、ダイマー酸などから選ばれた1つまたはそれ以上の共重合成分を共重合しうる。

本発明に用いるポリエステルは、成形材料として、必要な物性を有していることが必要であって、オルソクロロフェノール中25℃、0.5%で測定した相対粘度(η_r)が1.25~1.65の範囲内にあることが好ましく、1.4~1.6の範囲内にあることがより好ましい。

本発明に用いるビスフェノールAポリカーボネ

通常、分子量をコントロールするため、フェノール、トリメチルフェノール、クレゾール、p-ter mブチルフェノールなどの末端停止剤を用いることが多い。

上記ポリカーボネートまたはポリカーボネートオリゴマの添加量は、ポリブチレンテレフタレート樹脂100重量部あたり、0.1~10重量部とする必要があり、望ましくは2~5重量部が良い。0.1重量部より少ないと耐久性の改善効果が小さく、10重量部より多いと結晶性の低下が著しく、固化速度や剛性の低下が顕著となり、エステル交換反応が起こって耐熱性が劣る。

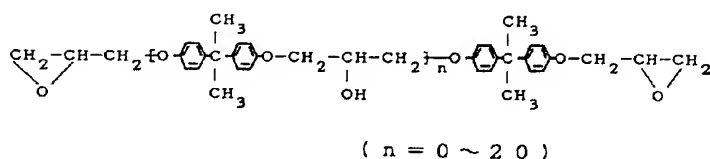
(B)成分におけるエポキシ化合物は、分子内に少なくとも2つのエポキシ基を有する化合物であり、たとえばビスフェノールAとエピクロルヒドリンとを各種の割合で反応させて得られるビスフェノールA型エポキシ化合物、ポリアルキレングリコール(たとえばポリテトラメチレングリコール、ポリエチレングリコール)とエピクロルヒドリンより得られるジグリシジルエーテル類、p-

ートもしくは、そのオリゴマ(A)は、ビスフェノールAすなわち、2,2'-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパンを主原料として製造されるものである。具体的にはビスフェノールAをジヒドロキシ成分として用い、エステル交換法あるいはホスゲン法により得られたポリカーボネートもしくはそのオリゴマが好ましい。さらにビスフェノールAの一部または全部を他の4,4'-ジヒドロキシジフェニルアルカンあるいは4,4'-ジヒドロキシジフェニルスルホン、4,4'-ジヒドロキシジフェニルエーテルなどで置換してもよい。

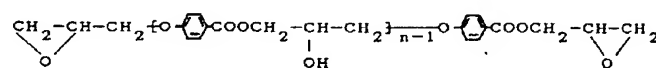
また、ビスフェノールAポリカーボネートは、ポリブチレンテレフタレートに比べて高粘性で流動しにくい傾向にあるため、特に薄肉部を有する成形品を得るためにはJIS-K6719によるメルトインデックスが15以上のポリカーボネートを用いることが好ましく、重合度2~20のポリカーボネートオリゴマの使用が特に好ましい。

-ヒドロキシ安息香酸から誘導されるグリシジルエーテルエステル類、ポリカルボン酸とエピクロルヒドリンより得られるポリグリシジルエステル類、脂環化合物(たとえば、ジシクロペンタジエン)から得られる脂環化合物型エポキシ化合物、アルコール性水酸基を有する脂肪族化合物(たとえば、ブタンジオール、グリセリンなど)とエピクロルヒドリンより得られるグリシジルエーテル類等があげられる。これらのエポキシ化合物の好ましい例は、

ビスフェノールA型エポキシ化合物、



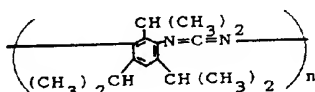
p-ヒドロキシ安息香酸から誘導されるエポキシ化合物、



(n = 1 ~ 20)

ポリテトラメチレングリコール、ポリエチレングリコールのエポキシ化合物である。

(B)成分におけるポリカルボジイミドは、分子内に少なくとも2つのカルボジイミド基を有する化合物であり、通常イソシアネート化合物から誘導される。たとえばトルエンジイソシアネート、メチレンビスフェニルジイソシアネート、フェレンジイソシアネート、ポリイソプロピルベンゼンジイソシアネート等の芳香族ジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート等の脂肪族ジイソシアネートから誘導されるカルボジイミド化合物があげられ、中でも



が好ましく使用される。

上記エポキシ化合物およびカルボジイミド化合物の添加量は、ポリブチレンテレフタレート樹脂100重量部に対し0.1~5重量部で、さらに好ましくは0.1~2重量部が望ましい。0.1

質が低下する傾向にある。

本発明において、上記熱可塑性ポリエステルエラストマは、比較的少量添加することが必要であり、その添加量は、ポリブチレンテレフタレート樹脂100重量部に対し、0.3~10重量部であり、2~5重量部が好ましい。0.3重量部より少ないと、靱性およびその耐久性の改善効果が小さく、10重量部より多いと、成形品の剛性低下が著しい。

このほか本発明の組成物には、本発明の目的を損わない範囲で公知の添加剤、たとえば酸化防止剤、紫外線吸収剤、熱安定剤、滑剤、離型剤、核剤、顔料等の着色剤、難燃剤、難燃助剤、帯電防止剤、強化剤、充填剤のうち1種以上、また少量の熱可塑性樹脂、熱硬化性樹脂、軟質熱可塑性樹脂を1種以上添加することができる。

本発明の組成物の製造方法は特に限定されるものではない。ポリブチレンテレフタレート樹脂に必要な添加物を所定量一度に添加してブレンダーにてブレンドし、押出機により押出してペレット

以下では耐久性の改善効果が乏しく、5以上では流動性が低下して成形性が劣り、成形品の破断伸度や剛性低下が著しい。

さらに本発明においては、熱可塑性ポリエステルエラストマーを併用することで効果を飛躍的に高めることができる。

本発明に用いる熱可塑性ポリエステルエラストマー(C)は、ポリブチレンテレフタレート、ポリエチレンテレフタレート等の芳香族ポリエステルおよびそれらを含む共重合ポリエステルからなるハードセグメントと、ポリアルキレングリコールまたはポリカプロラクトンからなるソフトセグメントから構成される。

ポリエステルエラストマ中のハードセグメント対ソフトセグメントの占める割合は、70/30~15/85とすることが好ましい。70/30以上では低T_g成分の含量が少ないために、靱性向上効果が低下する傾向がある。また15/85以下ではマトリックス成分となるポリブチレンテレフタレート樹脂との親和性が低下し、機械的性

を作成することができるが、添加剤の一部をあらかじめ配合して押出した後、さらに残りの成分を添加して再度押出しを行なうという二段階以上の押出しによって作成することもできる。またある種の成分は成形時に添加することもできる。

上記の方法により製造した組成物は、射出成形機を用いて成形することができる。本発明の組成物は流動性に優れるため、1mm厚以下の薄肉部を持つような形状に成形でき、その成形品は高温環境に長時間さらされた後でも物性の低下が極めて小さいという特長を有する。

[実施例]

実施例1~6

相対粘度 $\eta_r = 1.47$ のポリブチレンテレフタレートに、市販のビスフェノールAポリカーボネートオリゴマ(重合度7){(a)物質}と、ビスフェノールA型ジエポキシ化合物(油化シェールエポキシ樹脂エピコート828)または、ポリカルボジイミド(平泉洋行株式会社スタバクソールP)

{(b)物質}を押出機により250℃で熔融混

練し、さらに射出成形機を用いて270℃、水冷金型(20℃)で厚さ1mmのJIS-2号ダンベルを成形した。成形圧力は下限圧+5kg/cm²とした。

得られた成形品を150℃のギアオーブン中で熱処理し、その後の物性を測定した(表1)。強度はポリブチレンテレフタレート樹脂本来の値を保持している。500時間の熱処理後の破断伸度はポリカーボネートオリゴマとエポキシやポリカルボジイミドを併用しない場合に比べ、明らかに高い値を保持しており、いずれもネッキングをおこした後に破断して、靱性を有している。

比較例1～6

実施例1～6と同様に(a)～(b)物質のうちのいずれかを添加しないもの、および(a)～(b)物質をすべて添加するが、添加量が望ましい範囲内でないものの例を表1に示す。熱処理および物性測定は実施例と同条件で行なった。

実施例1～6と比較して明らかなように、熱処理後の破断伸度が低下している。また、いずれも

ネッキングをおこさず脆性破断し、靱性を有していない。エポキシの添加量が多い比較例5は、成形下限圧が高く、引張強度が劣る。

表 1

		実 施 例						比 較 例					
		1	2	3	4	5	6	1	2	3	4	5	6
組 成 重 量 部	PBT	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
	PCオリゴマ*1	2	2	5	10	2	2	—	2	—	15	2	—
	エポキシ*2	1	—	1	1	2	5	—	—	1	1	7	—
	PCD*3	—	1	—	—	—	—	—	—	—	—	—	1
成形下限圧		63	63	64	65	64	66	70	63	63	71	83	62
引張強度		572	568	578	585	577	544	525	570	553	589	396	550
破 断 伸 度 %	熱処理時間												
	0hr	221	223	210	205	216	209	221	220	222	201	209	219
	100hr	60	58	38	33	62	43	22	29	20	15	42	22
	250hr	44	41	34	29	50	37	11	10	13	14	36	15
	500hr	37	39	33	28	41	34	10	12	12	14	34	11

*1: 平均重合度7

*2: エポキシ樹脂(油化シェルエポキシ樹脂 エピコート871)

*3: ポリカルボジイミド(平泉洋行欄 スタブクソールP)

成形下限圧: kgf/cm²

引張り強度: kgf/cm²、熱処理なし。

実施例 7～14

相対粘度 $\eta_r = 1.47$ のポリブチレンテレフタレートに、市販のビスフェノールAポリカーボネートオリゴマ（（a）物質）または、ビスフェノールA型ポリカーボネート（三菱瓦斯化学株 “ユーピロンS-3000”）と、ビスフェノールA型ジエポキシ化合物（油化シェルエポキシ樹脂エポコート871）または、ポリカルボジイミド（平泉洋行株スタバクソールP）（（b）物質）と、テレフタル酸70m o 1%，イソフタル酸30m o 1%からなるハードセグメントと、ポリテトラメチレングリコールからなるソフトセグメントをそれぞれ40、60重量%含む熱可塑性ポリエステルエラストマー（（c）物質）を配合したものの例を表2に示す。熱処理および物性測定は実施例1～6と同条件である。

表から明らかなように、ポリエステルエラストマーを添加すると破断伸びは著しく改良されており、500時間後でも100%以上を保持している。強度がポリエステルエラストマーを添加しな

い場合に比べやや低下しているが、実用上十分なレベルを保持している。

比較例 7～13

実施例7～14と同様に（a）～（c）物質のうちの1～2種を添加しないもの、および（a）～（c）物質をすべて添加するが、添加量が望ましい範囲内でないものの例を表2に示す。熱処理および物性測定は実施例と同条件で行なった。

ポリカーボネートオリゴマと、エポキシもしくはポリカルボジイミドを併用しない場合は（比較例7、8、9、13）、熱処理後の破断伸び低下が大きく、250～500時間後には脆性が失われ、脆性破断をするようになる。

また、ポリカーボネートオリゴマやエポキシ、ポリカルボジイミドの添加量が本発明の範囲外のものは、強度の低下もしくは流動性の低下がおこる。

表 2

		実 施 例								比 較 例							
		7	8	9	10	11	12	13	14	7	8	9	10	11	12	13	
組成 重量部	PBT	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	
	エラストマ*1	4	4	10	4	4	4	4	4	4	4	4	15	4	4	4	
	PCオリゴマ*2	2	2	2	5	10	2	2	2+5	—	2	—	2	15	2	—	
	エポキシ*3	1	—	1	1	1	2	5	1	—	—	1	1	1	7	—	
	PCD*4	—	1	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	1	
成形下限圧		64	64	63	66	65	64	70	69	65	64	62	60	72	86	61	
引張強度		508	511	427	502	451	501	465	501	510	507	506	375	421	342	508	
破断 伸度 %	熱処理時間																
	0hr	210	212	161	202	182	200	210	211	208	216	210	193	191	200	212	
	100hr	134	139	119	126	116	125	103	118	53	57	104	132	39	110	108	
	250hr	128	128	107	125	120	127	102	103	11	41	26	115	34	89	30	
	500hr	120	124	100	120	108	119	115	107	10	14	10	101	30	70	14	

*1：ポリエステルエラストマ

*2：平均重合度7

*3：エポキシ樹脂（油化シェルエポキシ樹脂 エポコート871）

*4：ポリカルボジイミド（平泉洋行株 スタバクソールP）

*5：ポリカーボネート（三菱瓦斯化学株 ユーピロンS-3000）

成形下限圧：kgf/cm²

引張強度：kgf/cm²、熱処理なし。

〔発明の効果〕

1. 本発明ではポリブチレンテレフタレート樹脂本来の優れた成形性、剛性を損うことなく靱性を保持することができ、かつ、高温雰囲気にとさらしても靱性の低下がきわめて少ない成形品が得られ、その効果は、特にガラス繊維等の補強を行なわない、いわゆるナチュラルグレードにおいて顕著であり、ヒンジ部のような厚さ1 mm以下の薄肉部を有する成形品にきわめて有利である。

2. 本発明はワイヤーハーネスコネクタ、各種コネクタ、ソケット、リレー、各種ハウジング、コードキャップなどに利用でき、特にワイヤーハーネスコネクタに好ましく使用される。

本発明の成形品をエンジンルーム内の自動車部品等、高温下に長時間さらされる部位に適用したとき、長期間にわたり高い靱性と良好な力学特性を保持することができ、信頼性が高まる。

特許出願人 東レ株式会社

第1頁の続き

⑤Int.Cl.⁵

// C 08 J 5/00
(C 08 L 67/02
69:00
63:00
79:04
67:02)

識別記号

CFD

庁内整理番号

8517-4F